

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juni 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/41819 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: A61L 15/28,
15/24, 15/46, 15/60

Friedrich [DE/DE]; Huenfelderstr. 20, 60386 Frankfurt
(DE). FRENZ, Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg
8, 55246 Mainz-Kostheim (DE). HERFERT, Norbert
[DE/DE]; Obergasse 59a, 63674 Altenstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11578

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. November 2000 (21.11.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, JP, MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
199 58 697.7 6. Dezember 1999 (06.12.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELHARDT,

WO 01/41819 A1

(54) Title: ABSORBENT PREPARATION

(54) Bezeichnung: ABSORBIERENDE ZUBEREITUNG

(57) Abstract: The invention relates to an absorbent preparation containing (a) a poorly water-soluble or water-insoluble silver salt or colloidal silver and (b) a hydrogel forming polymer, the proportion of silver ranging from 0.1 to 1000 ppm of the hydrogel forming polymer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine absorbierende Zubereitung, enthaltend (a) ein in Wasser schwer- oder unlösliches Silbersalz oder kolloidales Silber und (b) ein hydrogel formendes Polymer, wobei der Anteil des Silbers 0,1 bis 1000 ppm des hydrogel formenden Polymers beträgt.

Absorbierende Zubereitung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine absorbierende Zubereitung, enthaltend

(a) ein in Wasser schwer- oder unlösliches Silbersalz oder kolloidales Silber und

10

(b) ein hydrogel-formendes Polymer,

wobei der Anteil des Silbers 0,1 bis 1000 ppm des hydrogel-formenden Polymers beträgt sowie die Verwendung dieser Mischung in Hygieneartikeln für Erwachsene und Babys sowie sie enthaltende Hygieneartikel. Weiterhin betrifft sie die Verwendung von in Wasser schwer- oder unlöslichen Silbersalzen oder kolloidalem Silber in Hygieneartikeln.

20

Windeldermatitis ist eine häufige Erscheinungsform der Hautirritation oder -entzündung von Körperstellen, die normalerweise durch das Tragen von Windel bedeckt sind. Insbesondere stellt Windeldermatitis ein ernsthaftes Problem bei Erwachsenen-Inkontinenz dar. Es ist allgemein akzeptiert, daß es sich bei der Windel-Dermatitis um eine Kontakt-Dermatitis handelt, die durch langandauernden Kontakt der Haut mit Urin und/oder Fäkalien entsteht. Bis heute sind die genauen Komponenten in Urin und Fäkalien, welche für das Auftreten der Windeldermatitis verantwortlich sind, in ihrer Gesamtheit noch nicht vollständig bekannt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß Ammoniak, Bakterien, Pilze, Feuchtigkeit sowie der Haut-pH eine entscheidende Rolle bei der Entstehung von Windel-Dermatitis spielen. Neben der Hautirritation oder -entzündung führt der langandauernde Kontakt der Haut mit Urin und Fäkalien auch zur Ausbildung von üblen Gerüchen, welche insbesondere von Inkontinenz-Artikel tragenden Erwachsenen als äußerst unangenehm empfunden werden.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, diese beiden Probleme zu lösen.

40

So wurde zum einen versucht, den Geruch mit Duftstoffen zu überdecken, wie in der JP-A-0 605 1843 beschrieben, und zum anderen durch Zeolithe zu binden, wie in der WO 95/26207 beschrieben.

45

Derartige Maßnahmen verringern zwar die Wahrnehmung unangenehmer

Gerüche, nicht jedoch das Entstehen von Hautirritationen und -entzündungen.

Hautirritationen treten gehäuft auf, wenn der natürliche Säureschutzmantel der Haut zerstört wird. Dies geschieht durch Erhöhung des pH-Wert beispielsweise durch die Zersetzung des Harnstoffs durch Urease zu Ammoniak.

Die EP-A 0 739 635 lehrt daher Natriumtetraborat enthaltende Hydrogele, die als Ureasehemmer wirken.

Ferner gibt es zahlreiche Versuche, durch Puffersubstanzen oder entsprechend Säuregruppen tragenden Materialien bei unterschiedlichsten Windelteilen einen hautneutralen pH-Wert zu erzielen.

15 Die EP-A-0 316 518 lehrt Hydrogele die bei Benetzung mit Wasser ein pH-Wert von 5,2 bis 5,5 haben. Ferner wird ionenaustauschende modifizierte Cellulose in der EP-A-0 202 126 als Abdeckungsschicht und in der EP A-0 202 127 als Kernmaterial beschrieben. Allen diesen Lösungsansätzen ist gemein, daß die Entstehung der

20 hautirritierenden Komponenten nicht verhindert wird und die Wirkung bei längeren Kontaktzeiten nachläßt.

Die EP-A-0 837 077, EP-A-0 839 841 und WO 92/06694 beschreiben die Verwendung von quaternären Ammoniumsalzen, wie Cetylpyridiniumchlorid oder Didecyldimethylammoniumcarbonat als mikrobizide

25 Zusatzstoffe für das Hydrogel. Nachteilig ist jedoch, daß diese Verbindungen ihrerseits selbst wenig hautverträglich sind und zu allergischen Reaktionen führen.

30 Die ältere deutsche Patentanmeldung 19926431.7 lehrt absorbierende Mischungen enthaltend organische Iodverbindungen.

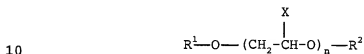
Die US-A-4 556 560 beschreibt den Einsatz von wasserlöslichen Metallsalzen, insbesondere Zinkdichlorid, zur Behandlung der oberen Abdeckschicht einer Windel zur Vermeidung von Windeldermatitis.

35 ren Abdeckschicht einer Windel zur Vermeidung von Windeldermatitis. Ferner lehrt die WO 95/24173 Hygieneartikel mit einer flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung, die mit Schwermetallionen imprägnierte Zeolithe enthält.

40 Die WO 98/20915 lehrt eine superabsorbierende Zusammensetzung bestehend aus einem superabsorbierenden Polymer und einem Zeolith, bei dem die Kationen durch Metallkationen mit mikrobioziden Eigenschaften ausgetauscht worden sind, insbesondere mit Silber-Ionen.

- Bei Verwendung von Hygieneartikeln, die wasserlösliche Schwermetallsalze bzw. schwermetallionenhaltige Zeolithe enthalten, können die Schwermetallionen durch Beaufschlagen mit Körperflüssigkeit sehr leicht extrahiert werden, so daß ein direkter Hautkontakt nicht ausgeschlossen werden kann. Dies kann bei täglichem Tragen solcher Inkontinenzartikel über längere Zeiten zu unerwünschten Nebeneffekten führen, beispielsweise im Falle von Silber zu Hautverfärbungen und Argyrie.
- 10 Es bestand daher die Aufgabe, eine absorbierende Zubereitung bereitzustellen, die bei der Verwendung in Artikeln zur Absorption von Körperflüssigkeiten eine effektive Geruchskontrolle ermöglicht und die Haut des Trägers der Artikel in einem gesunden Zustand beläßt, ohne die obengenannten Nachteile aufzuweisen.
- 15 Demgemäß wurden die obengenannten absorbierenden Zubereitungen, ihre Verwendung in Hygieneartikeln, sowie Hygieneartikeln enthaltend die erfindungsgemäßen Zubereitungen gefunden.
- 20 Unter absorbierender Zubereitung ist eine Zubereitung zu verstehen, die ein hydrogel-formendes Polymer als Hauptbestandteil enthält. Bevorzugt besteht die erfindungsgemäße Zubereitung aus einem in Wasser schwer- oder unlöslichen Silbersalz oder kolloidalem Silber, dem hydrogel-formenden Polymer und gegebenenfalls
- 25 für Hydrogel üblichen Zusatzstoffen.
- Unter unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalzen werden Silbersalze verstanden, die in Wasser bei 25°C ein Löslichkeitsprodukt von kleiner $1 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}^{m+n}$ (für Verbindungen des Typs
- 30 Ag_mX_n) besitzen. Beispiele für solche Silbersalze sind Silberbromid, Silberchlorid, Silberiodid, Silbermolybdat, Silberphosphat und Silbersulfid. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Silberchlorid.
- 35 Der Anteil an kolloidalem Silber bzw. des unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalzes im hydrogel-formenden Polymer beträgt 0,1 bis 1000 ppm, bevorzugt 1 bis 1000 ppm und besonders bevorzugt 1 bis 500 ppm.
- 40 Geeignete Polymere (b) sind Pffropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pffropfgrundlage, vernetzte, Säuregruppen-tragende Cellulose- oder Stärke-ether und -ester, vernetzte Carboxymethylcellulose, oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte mit Säuregruppen,
- 45 wie beispielsweise Alginat und Carrageenane.

Geeignete Pffropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulose-derivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und 5 Polypropylenoxide, Polyamine, Polyamide sowie hydrophile Polyester. Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel



worin

15 R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Aryl,

X Wasserstoff oder Methyl und

20 n eine ganze Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.

R^1 und R^2 bedeuten bevorzugt Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{—C}_4)$ -Alkyl, $(\text{C}_2\text{—C}_6)$ -Alkenyl oder Phenyl.

25 Hydrogel-formende Polymere (b) sind vernetzte Polymere mit Säuregruppen, die überwiegend in Form ihrer Salze, in der Regel Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen. Derartige Polymere quellen bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten zu Gelen auf.

30 Bevorzugt sind Polymere (b), die durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren oder deren Salzen erhalten werden. Ferner ist es möglich, diese Monomere ohne Vernetzer zu (co)polymerisieren und nachträglich zu vernetzen.

35 Solche Säuregruppen tragenden Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_{25} -Carbonsäuren oder Anhydride wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure,

40 Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Weiterhin kommen monoethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxy-

45 propansulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure und

2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

- Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.
- 10 Zur Optimierung von Eigenschaften kann es sinnvoll sein, zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Verbindungen einzusetzen, die keine Säuregruppe tragen, aber mit den säuregruppentragenden Monomeren copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbon-
- 15 säuren, wie Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weitere geeignete Verbindungen sind beispielsweise Vinylester von gesättigten C₁- bis C₄-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit
- 20 mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, z.B. Ester aus einwertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z.B. Maleinsäuremonomethylester, N-Vinyllactame
- 25 wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z.B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M_n) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert. Butylstyrol.
- 30 Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere können auch in Mischung mit anderen Monomeren eingesetzt werden, z.B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis. Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere werden der
- 40 Reaktionsmischung in Mengen zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 20 Gew.-% zugesetzt.

- Bevorzugt werden vernetzte Polymere aus Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und aus 0 - 40 Gew.-% bezogen auf ihr Gesamtge-
- 45

wicht keine Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

- Bevorzugt werden vernetzte Polymere (b) aus monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_{12} -Carbonsäuren und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen. Insbesondere werden vernetzte Polyacrylsäuren bevorzugt, deren Säuregruppen zu 25 - 100 % als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen.
- 10 Als Vernetzer können Verbindungen fungieren, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylen glykoldiacrylate und Polyethylen glykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylen glykolen eines Molekulargewichts von
- 15 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylen glykoldiacrylat, Propylen glykoldiacrylat, Butandiol diacrylat, Butandiol dimethacrylat, Hexandiol diacrylat, Hexandiol dimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Block-
- 20 copolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Dialkyldiallyl ammoniumhalogenide wie Dimethyldiallyl ammoniumchlorid und Diethyldiallyl ammoniumchlorid, Tetraallyl ethylen diamin,
- 25 Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylen glykoldivinylether von Polyethylen glykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 4000, Trimethylolpropan diallylether, Butandiol divinylether, Pentaerythrit triallylether, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Ethylen glykoldiglycidylether oder Polyethylen glykoldiglycidylether mit 2
- 30 Mol Pentaerythritol triallylether oder Allylalkohol und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z.B. N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylen glykoldiacrylate und Polyethylen glykoldimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines
- 35 Diols oder Polyols ableiten, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylen glykoldiacrylat, Ethylen glykoldimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrit triallylether und/
- 40 oder Divinylharnstoff.

- Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen der Monomeren zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind
- 45

beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen. Verwendung finden können z.B. Hydroxyalkylester der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole wie N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkylaminoethylacrylate und Dialkylaminoethylmethacrylate wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Ester werden vorzugsweise in quaternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Weiterhin kann z.B. auch Glycidyl(meth)acrylat eingesetzt werden.

Weiterhin kommen als Vernetzer Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die in der Lage sind, mit den funktionellen Gruppen der Polymere, im wesentlichen den Säuregruppen, zu reagieren.

Die geeigneten funktionellen Gruppen sind Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Triethanolamin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Ethanolamin, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanoltris[3-(1-aziridinyl)-propionat], 1,6-Hexamethylen-diethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und α -Methylepifluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Tolylendiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazolidone, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, ferner polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von

Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

- 5 Weitere geeignete Vernetzer sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind Magnesium-, Calcium-, Barium- und Aluminiumionen. Diese Vernetzer werden beispielsweise als Hydroxyde, Carbonate oder Hydrogencarbonate eingesetzt. Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die ebenfalls in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden, beispielsweise Polyamine oder deren quaternierte Salze. Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylpentamin, Pentaethylhexamin und Polyethylimine sowie
- 10 Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4 000 000.

Die Vernetzer sind in der Reaktionsmischung beispielsweise von 0,001 bis 20 und vorzugsweise von 0,01 bis 14 Gew.-% vorhanden.

- 20 Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wäßrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch
- 25 Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die
- 30 sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und
- 35 Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methyläthylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohecanoat, tert.-Butylperisobuty-
- 40 rat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Dimyristylperoxydicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat,
- 45 tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonilperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodecanoat. Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind

- wasserlösliche Azostarter, z.B. 2,2'-Azobis-(2-amidino-propan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.
- 10 Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfit, -thio-
- 15 sulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxyat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man
- 20 beispielsweise $3 \cdot 10^{-6}$ bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

- Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher
- 25 Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylbisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azido-
- 30 naphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und
- 40 2,6-Bis-(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

- 45 Bei der nachträglichen Vernetzung werden Polymere, die durch die Polymerisation der obengenannten monoethylenisch ungesättigten Säuren und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comono-

mere hergestellt wurden und die ein Molekulargewicht größer 5000, bevorzugt größer 50000 aufweisen, mit Verbindungen umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber Säuregruppen reaktive Gruppen aufweisen. Die geeigneten funktionellen Gruppen sowie Beispiele werden bereits oben aufgeführt. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 220°C erfolgen.

Weiterhin sind für die nachträgliche Vernetzung die obengenannten polyvalenten Metallionen, die ionische Bindungen ausbilden können, sowie die obengenannten multifunktionellen Basen, die ebenfalls über ionische Bindungen eine Vernetzung bewirken, geeignet.

Die Vernetzer werden den Säuregruppe tragenden Polymeren oder deren Salzen in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-% bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Polymers zugesetzt.

Die vernetzten Polymere (b) werden in der erfindungsgemäßen Mischung vorzugsweise neutralisiert eingesetzt. Die Neutralisation kann jedoch auch nur teilweise erfolgt sein. Der Neutralisationsgrad beträgt bevorzugt 25 bis 100 % insbesondere 50 bis 100 %. Als Neutralisationsmittel kommen in Frage:

Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine. Vorzugsweise wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Darüberhinaus sind prim., sec. und tert. Aminen einsetzbar.

Als technische Verfahren zur Herstellung dieser Produkte können alle Verfahren Anwendung finden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbent eingesetzt werden, wie sie z.B. im Kapitel 3 in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998 erläutert sind.

Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung als sogenannte Gel-Polymerisation. Dabei werden 10 bis 70 gew.-%ige wässrige Lösungen der Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pflöpfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes polymerisiert.

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich von 0 bis 150°C, vorzugsweise von 10 bis 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden.

Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich von 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Bevorzugt werden hydrogel-formende Polymere (b), die oberflächennachvernetzt sind. Die Oberflächennachvernetzung kann in an sich bekannter Weise mit getrockneten, gemahlenden und abgeseiebten Polymerpartikeln geschehen.

Hierzu werden Verbindungen, die mit den funktionellen Gruppen der Polymere (b) unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Hydrogel-Partikel aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder Aceton.

Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen,

- Alkoxysilylverbindungen,

- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,

- Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,

- Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200-10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,

- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,

- Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze,
- 5 - Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4.

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammonium-dihydrogenphosphat zugesetzt werden.

Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon.

Das Aufbringen der Vernetzerlösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer und Schugi-Mix. Nach Aufsprühen der Vernetzerlösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230°C, bevorzugt 80 - 190°C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160°C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Trägergases.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird zusätzlich die Hydrophilie der Partikeloberfläche Polymere (b) durch Ausbildung von Komplexen modifiziert. Die Bildung der Komplexe auf der äußeren Schale der Hydrogel-Partikel erfolgt durch Aufsprühen von Lösungen zwei- oder mehrwertiger Metallsalz-Lösungen, wobei die Metall-Kationen mit den Säuregruppen des Polymers unter Ausbildung von Komplexen reagieren können. Beispiele für zwei- oder mehrwertige Metall-Kationen sind Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , $Fe^{2+/3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Ag^{+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Hf^{4+} , und $Au^{+/3+}$, bevorzugte Metall-Kationen sind Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} und La^{3+} , und besonders bevorzugte Metall-Kationen sind Al^{3+} , Ti^{4+} und Zr^{4+} . Von den genannten Metall-Kationen sind alle Salze geeignet, die eine ausreichende Löslichkeit in dem zu verwendenden Lösungsmittel besitzen. Als Lösungsmittel für die

Salze können Wasser, Alkohole, DMF, DMSO sowie Mischungen dieser Komponenten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Wasser und Wasser/Alkohol-Mischungen wie zum Beispiel Wasser/Methanol oder Wasser/1,2-Propandiol.

5

Das Aufsprühen der Salz-Lösung auf die Partikel des hydrogel-formenden Polymers kann sowohl vor als auch nach der Oberflächen-nachvernetzung der Partikel erfolgen. In einem besonders bevorzugten Verfahren erfolgt das Aufsprühen der Salzlösung im gleichen Schritt mit dem Aufsprühen der Vernetzerlösung, wobei beide Lösungen getrennt nacheinander oder gleichzeitig über zwei Düsen aufgesprüht werden, oder Vernetzer- und Salzlösung vereint über eine Düse aufgesprüht werden können.

- 15 Optional kann noch eine weitere Modifizierung der Partikel aus Polymer (b) durch Zumischung feinteiliger anorganischer Feststoffe, wie zum Beispiel Silica, Bentonite, Aluminiumoxid, Titan-dioxid und Eisen(II)oxid erfolgen, wodurch die Effekte der Oberflächenbehandlung noch weiter verstärkt werden. Besonders
20 bevorzugt ist die Zumischung von hydrophilem Silica oder von Aluminiumoxid mit einer mittleren Größe der Primärteilchen von 4 bis 50 nm und einer spezifischen Oberfläche von 50 - 450 m²/g. Die Zumischung feinteiliger anorganischer Feststoffe erfolgt bevorzugt nach der Oberflächenmodifizierung durch Vernetzung /Komplex-
25 bildung, kann aber auch vor oder während diesen Oberflächenmodifizierungen durchgeführt werden.

- Das Einbringen von kolloidalem Silber oder des unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalzes in das hydrogel-formende Polymer
30 kann auf verschiedene Weisen erfolgen. So können kolloidales Silber oder die unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalze der Monomerlösung vor der Polymerisation zugesetzt werden oder der Zusatz erfolgt zu irgendeinem Zeitpunkt der Herstellung des hydrogel-formenden Polymers, z.B. während oder nach erfolgter
35 Polymerisation. Es ist auch möglich, kolloidales Silber oder unlösliche bzw. schwerlösliche Silbersalze auf die bereits getrockneten hydrogel-formenden Polymer-Partikel aufzubringen, zum Beispiel durch Aufsprühen einer Emulsion oder Dispersion, die kolloidales Silber oder unlösliche bzw. schwerlösliche Silber-
40 salze enthält, oder durch Zusatz entsprechender Emulsionen oder Dispersionen zu der auf die Hydrogel-Partikel aufzubringenden Oberflächennachvernetzerlösung. Des weiteren ist es auch möglich, kolloidales Silber oder unlösliche bzw. schwerlösliche Silbersalze durch eine Pulvermischung dem Hydrogel zuzusetzen.

45

Das resultierende hydrogel-formende Polymer enthält das kolloidale Silber oder die unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalze je nach Zeitpunkt der Zugabe gleichmäßig verteilt oder verstärkt an seiner Oberfläche. Besonders bevorzugt wird Hydrogel, dessen
5 Oberfläche mit kolloidalem Silber oder unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalzen behandelt wurde.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird ein unlösliches bzw. schwerlösliches Silbersalz eingesetzt, das sich auf
10 einem inerten Trägermaterial befindet. Unter inert wird hierbei verstanden, daß das Trägermaterial in Kontakt mit Wasser oder wäßrigen Lösungen keine Hydrate bildet, anquillt oder sich gar auflöst. Das Trägermaterial ist bevorzugt oxidischer Natur, d.h. es ist ein Oxid, ein Hydroxid oder enthält Oxy-Anionen wie Sulfat
15 oder Phosphat. Beispiele für solche Materialien sind die Oxide von Titan, Magnesium, Aluminium, Silicium, Cer, Zirkon, Hafnium, Niob und Tantal, Calciumhydroxyapatit und Bariumsulfat. Besonders bevorzugt sind Titandioxid und Siliciumdioxid. Die Partikelgröße des inerten Trägermaterials ist kleiner 500 µm, bevorzugt kleiner
20 100 µm, und liegt besonders bevorzugt im Bereich von 1 und 15 µm. Die spezifische Oberfläche des inerten Trägermaterials beträgt mindestens 1 g/m², bevorzugt mindestens 5 g/m² und liegt besonders bevorzugt im Bereich von 5 und 100 g/m². Der Gehalt an schwerlöslichem bzw. unlöslichem Silbersalz auf dem inerten Trägermaterial
25 beträgt 0,1 - 90 Gew.-% bezogen auf Trägermaterial, und bevorzugt 10 - 60 Gew.-%. Als unlösliches bzw. schwerlösliches Silbersalz wird bevorzugt Silberchlorid eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung der Erfindung enthält
30 das hydrogel-formende Polymer neben kolloidalem Silber oder einem unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalz noch ein nicht-ionisches, anionisches, kationisches oder amphoterisches Tensid mit einem HLB-Wert größer gleich 3 (Definition des HLB-Wertes: siehe W.C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem. 5 (1954) 249). Bevorzugt
35 sind solche Tenside, die in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar sind.

Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise die Anlage-
rungsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen aus
40 Ethylenoxid und Propylenoxid an Alkylphenole, aliphatische Alkohole, Carbonsäuren und Amine. Beispielsweise eignen sich mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid alkoxylierte C₈- C₁₂-Alkylphenole. Handelsübliche Produkte dieser Art sind beispielsweise Octylphenole bzw. Nonylphenole, die jeweils mit 4 bis 20 Mol
45 Ethylenoxid pro Mol Phenol umgesetzt sind. Andere nichtionische Tenside sind ethoxylierte C₁₀-C₂₄-Fettalkohole oder ethoxylierte C₁₀- bis C₂₄-Fettsäuren sowie ethoxylierte C₁₀- C₂₄-Fettamine oder

- ethoxylierte C₁₀-C₂₄-Fettsäureamide. Außerdem eignen sich partiell mit C₁₀-C₂₄-Fettsäuren partiell veresterte mehrwertige C₃- bis C₆-Alkohole. Diese Ester können zusätzlich mit 2 bis 20 Mol Ethylenoxid umgesetzt sein. Als Fettalkohole, die zur Herstellung
- 5 der Tenside alkoxyliert werden, eignen sich beispielsweise Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Myristylalkohol, Laurylalkohol, Oxoalkohole sowie ungesättigte Alkohole, wie Oleylalkohol. Die Fettalkohole werden dabei zu einem solchen Grad ethoxyliert bzw. propoxyliert oder mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt, daß
- 10 die Reaktionsprodukte in Wasser löslich sind. Im allgemeinen setzt man 1 Mol der oben angegebenen Fettalkohole mit 2 bis 20 Mol Ethylenoxid und gegebenenfalls bis zu 5 Mol Propylenoxid so um, daß man Tenside erhält, die einen HLB-Wert von mehr als 8 haben.
- 15 C₃- bis C₆-Alkohole, die partiell verestert und gegebenenfalls ethoxyliert werden, sind beispielsweise Glycerin, Sorbit, Mannit und Pentaerythrit. Diese mehrwertigen Alkohole werden mit C₁₀- bis C₂₄-Fettsäuren, z.B. Ölsäure, Stearinsäure oder Palmitinsäure,
- 20 partiell verestert. Die Veresterung mit den Fettsäuren erfolgt dabei höchstens bis zu einem solchen Grad, daß noch mindestens eine OH-Gruppe des mehrwertigen Alkohols unverestert bleibt. Geeignete Veresterungsprodukte sind beispielsweise Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat, Manitmonooleat, Glycerinmonooleat und
- 25 Glycerindioleat. Die genannten Fettsäureester mehrwertiger Alkohole, die noch mindestens eine freie OH-Gruppe enthalten, können zur Modifizierung noch mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt werden. Pro Mol Fettsäureester verwendet man vorzugsweise 2 bis 20 Mol der
- 30 genannten Alkylenoxide. Der Ethoxylierungsgrad hat bekanntlich einen Einfluß auf den HLB-Wert der nichtionischen Tenside. Durch geeignete Wahl der Alkoxylierungsmittel und der Menge an Alkoxylierungsmittel kann man Tenside mit HLB-Werten in einem Bereich von 3 bis 20 in technisch einfacher Weise herstellen.
- 35 Eine weitere Gruppe geeigneter Substanzen sind Homopolymere des Ethylenoxids, Blockcopolymere von Ethylenoxid und Alkylenoxiden, vorzugsweise Propylenoxid sowie polyfunktionelle Blockcopolymere, die beispielsweise durch sequentielle Addition von Propylenoxid
- 40 und Ethylenoxid an Diamine gebildet werden.

Des weiteren geeignet sind Alkylpolyglykoside, wie sie beispielsweise von der Fa. Henkel als APG®, Glucopan® und Plantaren® vermarktet werden.

Die nichtionischen Tenside können entweder allein oder auch in Mischung miteinander verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind C_8 - bis C_{24} -Alkylsulfonate, die vorzugsweise in Form der Alkalisalze eingesetzt werden, C_8 - bis C_{24} -Alkylsulfate, die vorzugsweise in Form der Alkali- oder Trialkanolammoniumsalze eingesetzt werden, wie Triethanolammoniumlaurylsulfat, Sulfobernsteinsäurediester, z.B. das Natriumsalz von Sulfobernsteinsäuredi(2-ethylhexyl)-ester oder Natriumdioctylsulfosuccinat, Sulfobernsteinsäurehalbester, wie beispielsweise Natriumlaurylsulfosuccinat oder Dinatriumfettalkoholpolyglykolethersulfosuccinat, C_8 - bis C_{24} -Alkylarylsulfonsäuren sowie die Schwefelsäurehalbester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Alkylphenole oder Fettalkohole.

Beispiele für geeignete kationische Tenside sind die Salze von Fettaminen, z.B. Kokosfettammoniumacetat, quaternäre Fettsäureaminoester, z.B. Difettsäureisopropylesterdimethylammoniummethosulfat, quaternäre Fettsäureaminoamide, z.B. N-Undecylensäurepropylamino-N-trimethylammoniummethosulfat, Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Fettamine bzw. Salze von Fettaminen, wie Penta-oxethylstearylammmoniumacetat oder ethoxyliertes Methyloleinamin-Methosulfat sowie langkettige Alkylbenzyltrimethylammoniumverbindungen, wie C_{10} - bis C_{22} -Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid.

Beispiele für geeignete amphothere Tenside sind Verbindungen, die im gleichen Molekül mindestens ein quaternäres Ammoniumkation und mindestens ein Carboxylat- oder Sulfatanion tragen, wie Dimethylcarboxymethyl-Fettsäurealkylamidoammoniumbetaine oder 3-(3-Fettsäureamidopropyl)dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonate.

Die ionischen Tenside können allein oder auch in Mischung miteinander verwendet werden.

Die Tenside werden in Mengen von 0,0001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das hydrogel-formende Polymer, angewendet. Bevorzugt ist hierbei der Einsatz von Sulfosuccinaten wie Natriumdioctylsulfosuccinat oder Natriumlaurylsulfosuccinat. Das Tensid kann ähnlich wie kolloidales Silber oder die unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalze in das hydrogel-formende Polymer eingebracht werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das hydrogel-formende Polymer neben kolloidalem Silber oder unlöslichen bzw. schwerlöslichen Silbersalzen und gegebenenfalls Tensiden noch Additive mit fungiziden Eigenschaften. Geeignete Additive sind beispielsweise 3-Iod-2-propinylbutylcarbamate,

Diidomethyl-p-tolylsulfon, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenyl-ether und 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 3-Iod-2-propinylbutylcarbamat.

- 5 Die Additive werden in Mengen von 1 bis 10000 ppm, vorzugsweise 10 bis 1000 ppm, bezogen auf das hydrogel-formende Polymer, angewendet. Die Additive können ähnlich wie kolloidales Silber oder das unlösliche bzw. schwerlösliche Silbersalz in das hydrogel-formende Polymer eingebracht werden.

10

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen absorbierenden Zubereitung liegt im Bereich von 3 bis 7, bevorzugt von 4 bis 6 und besonders bevorzugt von 4,5 bis 6.

- 15 Die erfindungsgemäßen absorbierenden Zubereitungen zeigen gut fungizide und bakterizide Eigenschaften. Die sie enthaltenden Hygieneartikel zeigen eine gute Hautverträglichkeit.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Hygieneartikel, um-
20 fassend

(A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung

(B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht

25

(C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend

(C1) 10 - 100 Gew.-% der erfindungsgemäßen absorbierenden Zu-
bereitung

30

(C2) 0 - 90 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial

(D) gegebenenfalls eine sich unmittelbar oberhalb und unterhalb
des Kerns (C) befindende Tissueschicht und

35

(E) gegebenenfalls eine sich zwischen (A) und (C) befindende Auf-
nahmeschicht.

Unter Hygieneartikel sind dabei sowohl Inkontinenzeinlagen und
40 Inkontinenzhosen für Erwachsene als auch Windeln für Babys zu
verstehen.

Bei der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung (A) handelt es sich
um die Schicht, die direkten Hautkontakt hat. Das Material sind
45 übliche synthetische und halbsynthetische Fasern oder Filme wie
Polyester, Polyolefine, Rayon oder natürliche Fasern wie Baum-
wolle. Bei nichtgewebten Materialien, sind die Fasern in der

Regel durch Bindemittel wie Polyacrylate verbunden. Bevorzugte Materialien sind Polyester, Rayon und deren Blends, Polyethylen und Polypropylen.

- 5 Die flüssigkeitsundurchlässige Schicht (B) besteht in der Regel aus einer Folie aus Polyethylen oder Polypropylen.

- Der Kern (C) enthält neben der erfindungsgemäßen Mischung (C1) hydrophiles Fasermaterial (C2). Unter hydrophiles ist zu verstehen, daß sich wässrige Flüssigkeiten schnell über die Faser verteilen. Für gewöhnlich ist das Fasermaterial Cellulose, modifizierte Cellulose, Rayon, Polyester wie Polyethylenterephthalat. Besonders bevorzugt werden Cellulosefasern wie Zellstoff. Die Fasern haben in der Regel einen Durchmesser von 1 - 200 µm, bevor-
- 10 zugt 10 - 100 µm. Darüberhinaus haben die Fasern eine Mindestlänge von 1 mm.

- Der Anteil des hydrophilen Fasermaterials bezogen auf die Gesamtmenge des Kern beträgt bevorzugt 20 - 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 - 70 Gew.-%.
- 20

Der Aufbau und die Form von Windeln ist allgemein bekannt und beispielsweise in der EP-A-0 316 518 und EP-A-0 202 127 beschrieben.

- 25 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beschreibung der Testmethoden:

- 30 Messung des pH-Wertes:

- 100 ml 0,9 gew.-%ige NaCl-Lösung wurde in einem 150 ml-Becherglas mit Hilfe eines Magnetrührers mit moderater Geschwindigkeit gerührt, ohne daß Luft in die Lösung eingeblasen wurde. Zu dieser
- 35 Lösung wurden 0,5 ± 0,001 g absorbierende Mischung gegeben und 10 Minuten lang gerührt. Nach 10 Minuten wurde der pH-Wert der Lösung mit Hilfe einer pH-Glaselektrode gemessen, wobei der Wert erst dann abgelesen wurde, wenn er stabil war, frühestens jedoch nach 1 Minute.

- 40 Bestimmung der mikrobiziden Wirksamkeit:

- 1 g absorbierende Mischung wurde mit 100 ml synthetischer Harnersatzlösung vermischt und mit 0,1 ml Keimlösung (ca. $1 - 5 \times 10^8$
- 45 KBE pro ml Keimsuspension) versetzt. Die synthetische Harnersatzlösung enthielt auf 1000 ml entsalztes Wasser 0,64 g CaCl_2 , 1,14 g $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, 8,20 g NaCl und 20,0 g Harnstoff. Die kontaminierte

Prüflösung wurde bei 37°C unter Schütteln bei 100 Upm im Wasserbad inkubiert. Zum Zeitpunkt 0 Minuten, nach 6 und 23 Stunden wurden 10 ml kontaminierte Prüflösung mit 90 ml Caso-Bouillon und Inaktivierungssubstanzen vermischt. Von der Inaktivierungs-Bouillon wird 1 ml mit Caso-Agar vermischt und 0,1 ml Inaktivierungsbouillon auf Caso-Agar + HLT ausgespatelt.

Beispiel 1

- 10 In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l wurden 3600 g entsalztes Wasser und 1400 g Acrylsäure vorgelegt. Nun erfolgte die Zugabe von 7,5 g Tetraallyloxethan. Bei einer Temperatur von 4°C wurden 2,2 g 2,2'-Azobisamidinopropandihydrochlorid, gelöst in
- 15 20 g entsalztem Wasser, 4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g entsalztem Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g entsalztem Wasser, nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin ohne Rühren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis
- 20 auf ca. 92°C anstieg, ein festes Gel entstand. Dieses wurde anschließend mechanisch zerkleinert und durch Zugabe von 25 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 5,3 eingestellt. Das Gel wurde dann getrocknet, gemahlen und auf eine Korngrößenverteilung von 100 - 850 µm abgeseibt. 1 kg dieses getrockneten
- 25 Hydrogels wurde in einem Pflugscharmischer mit einer Lösung bestehend aus 25 g entsalztem Wasser, 40 g Methanol und 20 g einer 15 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Adduktes (RETEN® 204 LS der Fa. Hercules) besprüht und anschließend für 60 Minuten bei 140°C getempert. Nach Abkühlen
- 30 wurde das Produkt in dem Pflugscharmischer zusätzlich noch mit einer Mischung aus 50 ppm Silberprotein (Aldrich, Silberprotein mild, kolloidales Silber, ca. 20 % Ag) und 2,5 Gew.-% entsalztem Wasser, jeweils bezogen auf das Polymer, besprüht. Die mikrobizide Wirksamkeit des vorliegend beschriebenen Produktes wurde
- 35 bestimmt (Tabelle 1):

Tabelle 1: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

40	Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsatz	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
	Escherichia coli ATCC 8739	$4,5 \times 10^5$	$5,2 \times 10^5$	< 10	< 10
45	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$6,2 \times 10^5$	$5,3 \times 10^5$	< 10	< 10

5	Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
	Staphylococcus aureus ATCC 9027	$5,9 \times 10^5$	$5,5 \times 10^5$	< 10	< 10
	Candida albicans ATCC 10231	$4,8 \times 10^5$	$4,4 \times 10^5$	$7,9 \times 10^2$	90

Beispiel 2

10

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 30 l wurden 14340 g entsalztes Wasser und 30 g Pentaerythritoltriallylether als Copolymerisationsvernetzer vorgelegt, 5170 g Natriumbicarbonat
 15 darin suspendiert und langsam 5990 g Acrylsäure so zudosiert, daß ein Übersäumen der Reaktionslösung vermieden wurde, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 3 - 5°C abkühlte. Bei einer Temperatur von 4°C wurden 6,0 g 2,2'-Azobisamidinopropandihydrochlorid, gelöst in 60 g entsalztem Wasser, 12 g Kaliumperoxo-
 20 disulfat, gelöst in 450 g entsalztem Wasser sowie 1,2 g Ascorbinsäure, gelöst in 50 g entsalztem Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 85°C anstieg, ein Gel entstand.
 25 Dieses wurde anschließend in einen Kneter überführt, mit 6,0 g JM ActiCare™ (Fa. Johnson Matthey PLC, enthält 2 % Silberchlorid, 8 % Titandioxid und 5 - 25 % Natriumdioctylsulfosuccinat) und 500 g entionisiertem Wasser versetzt, homogen verknetet, zerkleinert, getrocknet, gemahlen und gesiebt. 1 kg dieses Produktes wurde in
 30 einem Pflugscharmischer mit einer Lösung von 2 g Polyglycerinpolyglycidylether (Denacol® EX-512 von Nagase Chemicals Ltd.), 0,3 g Zitronensäure, 40 g entsalztes Wasser und 60 g 1,2-Propandiol besprüht und anschließend 40 Minuten lang bei 150°C getempert. Die mikrobizide Wirksamkeit des vorliegend beschriebenen Produktes,
 35 welches ein pH-Wert von 6,0 aufweist, ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

40	Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
	Escherichia coli ATCC 8739	$4,6 \times 10^6$	$3,2 \times 10^6$	< 10	< 10
	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$5,7 \times 10^6$	$6,2 \times 10^6$	< 10	< 10

45

	Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
5	Staphylococcus aureus ATCC 9027	$1,9 \times 10^6$	$9,8 \times 10^6$	< 10	< 10
	Candida albicans ATCC 10231	$3,5 \times 10^6$	$4,1 \times 10^6$	$1,2 \times 10^5$	$5,7 \times 10^2$

Beispiel 3

10

Es wurde wie in Beispiel 2 vorgegangen, der Nachvernetzerlösung wurde jedoch noch zusätzlich 0,02 Gew.-% der in Tabelle 3 angeführten Additive zugesetzt. Die mikrobizide Wirksamkeit der Produkte ist Tabelle 3 zu entnehmen.

15

Tabelle 3: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

	Additiv	Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
20	3-Iod-2-propinyl- butylcarbamat	Escherichia coli ATCC 8739	$2,5 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$	< 10	< 10
25	3-Iod-2-propinyl- butylcarbamat	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$4,8 \times 10^5$	$4,5 \times 10^5$	< 10	< 10
	3-Iod-2-propinyl- butylcarbamat	Staphylococ- cus aureus ATCC 9027	$6,7 \times 10^5$	$6,2 \times 10^5$	< 10	< 10
30	3-Iod-2-propinyl- butylcarbamat	Candida albicans ATCC 10231	$3,3 \times 10^5$	$3,5 \times 10^5$	40	< 10
	Diidomethyl- p-tolylsulfon	Escherichia coli ATCC 8739	$8,6 \times 10^4$	$9,1 \times 10^4$	< 10	< 10
35	Diidomethyl- p-tolylsulfon	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$7,7 \times 10^4$	$8,1 \times 10^4$	< 10	< 10
	Diidomethyl- p-tolylsulfon	Staphylococ- cus aureus ATCC 9027	$6,2 \times 10^4$	$5,7 \times 10^4$	< 10	< 10
40	Diidomethyl- p-tolylsulfon	Candida albicans ATCC 10231	$2,9 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$	$1,1 \times 10^2$	< 10
45	2,4,4'- Trichlor-2'- hydroxy- diphenylether	Escherichia coli ATCC 8739	$4,3 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$	< 10	< 10

22

	Additiv	Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
5	2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$3,8 \times 10^4$	$4,1 \times 10^4$	< 10	< 10
	2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether	Staphylococcus aureus ATCC 9027	$6,0 \times 10^4$	$5,7 \times 10^4$	< 10	< 10
10	2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether	Candida albicans ATCC 10231	$4,4 \times 10^6$	$4,1 \times 10^6$	$2,4 \times 10^2$	< 10
15	2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol	Escherichia coli ATCC 8739	$2,9 \times 10^5$	$3,2 \times 10^5$	< 10	< 10
	2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$4,8 \times 10^5$	$3,5 \times 10^5$	< 10	< 10
20	2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol	Staphylococcus aureus ATCC 9027	$3,7 \times 10^5$	$4,1 \times 10^5$	< 10	< 10
	2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol	Candida albicans ATCC 10231	$5,2 \times 10^5$	$4,8 \times 10^4$	$4,8 \times 10^2$	< 10

25 Vergleichsbeispiel 1

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde das Produkt nicht mit einer Silberprotein-Emulsion besprüht. Die mikrobizide Wirksamkeit des Produktes ist Tabelle 4 zu entnehmen.

30 Tabelle 4: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

	Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
35	Escherichia coli ATCC 8739	$5,6 \times 10^5$	$8,9 \times 10^5$	> 10^6	> 10^6
	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$4,8 \times 10^5$	> 10^6	> 10^6	> 10^6
40	Staphylococcus aureus ATCC 9027	$6,4 \times 10^5$	> 10^6	> 10^6	> 10^6
45	Candida albicans ATCC 10231	$2,9 \times 10^5$	$6,5 \times 10^5$	> 10^6	> 10^6

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch wurde das Gel nicht mit der Silberchlorid-haltigen Suspension versetzt. Die mikrobizide Wirksamkeit des Produktes ist Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5: Gehalt an Kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml Prüflösung in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer

	Bakterien- bzw. Pilz-Stamm	Einsaat	0 Minuten	6 Stunden	23 Stunden
10	Escherichia coli ATCC 8739	$2,2 \times 10^5$	$7,4 \times 10^5$	$> 10^6$	$> 10^6$
15	Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027	$2,9 \times 10^5$	$9,4 \times 10^5$	$> 10^6$	$> 10^6$
	Staphylococcus aureus ATCC 9027	$1,5 \times 10^5$	$> 10^6$	$> 10^6$	$> 10^6$
20	Candida albicans ATCC 10231	$3,1 \times 10^5$	$8,5 \times 10^5$	$> 10^6$	$> 10^6$

Die nach Beispiel 1 bis 3 erhaltenen hydrogel-formenden Polymere zeichnen sich im Gegensatz zu den in den Vergleichsbeispielen erhaltenen Polymeren durch hervorragende mikrobizide Wirksamkeit aus und sind deshalb in hervorragender Weise als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere von Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut, geeignet, beispielsweise in Hygieneartikeln wie z.B. Baby- und Erwachsenenwindeln, Damenbinden, Tampons und dergleichen.

35

40

45

Patentansprüche

1. Absorbierende Zubereitung, enthaltend
5
(a) ein in Wasser schwer- oder unlösliches Silbersalz oder kolloidales Silber und
(b) ein hydrogel-formendes Polymer,
10
wobei der Anteil des Silbers 0,1 bis 1000 ppm des hydrogel-formenden Polymers beträgt.
2. Absorbierende Zubereitung nach Anspruch 1, bestehend aus
15
(a) einem in Wasser schwer- oder unlöslichen Silbersalz oder kolloidalem Silber und
(b) einem hydrogel-formenden Polymer
20
und gegebenenfalls für Hydrogel üblichen Zusatzstoffen.
3. Absorbierende Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer ein vernetztes Polymer aus Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und 0 - 40 Gew.-% bezogen auf sein Gesamtgewicht keine Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten
25
Monomeren ist.
30
4. Absorbierende Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer ein vernetztes Polymer aus monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₂-Carbonsäuren und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen ist.
35
5. Absorbierende Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des hydrogel-formenden Polymers mit einem in Wasser schwer- oder unlöslichen Silbersalz oder kolloidalem Silber behandelt wurde.
40
6. Absorbierende Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich das schwer- oder unlösliche Silbersalz auf einem inerten Trägermaterial befindet.
45

7. Absorbierende Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein nichtionisches, anionisches, kationisches oder amphoterer Tensid mit einem HLB-Wert ≥ 3 enthält.
- 5 8. Absorbierende Zubereitung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein fungizides Additiv enthält.
- 10 9. Verwendung von in Wasser schwer- oder unlöslichen Silbersalzen oder kolloidalem Silber in Hygieneartikeln.
10. Verwendung von absorbierenden Zubereitungen, gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 in Hygieneartikeln.
- 15 11. Hygieneartikel umfassend
- (A) eine obere flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung
- 20 (B) eine untere flüssigkeitsundurchlässige Schicht
- (C) einen zwischen (A) und (B) befindlichen Kern, enthaltend
- (C1) 10 - 100 Gew.-% einer absorbierenden Zubereitung
gemäß den Ansprüchen 1 - 8
- 25 (C2) 0 - 90 Gew.-% hydrophiles Fasermaterial
- (D) gegebenenfalls eine sich unmittelbar oberhalb und unterhalb des Kerns (C) befindende Tissueschicht und
- 30 (E) gegebenenfalls eine sich zwischen (A) und (C) befindende Aufnahmeschicht.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 00/11578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61L15/28 A61L15/24 A61L15/46 A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-internal, WPI Data, PAJ, MEDLINE, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 662 913 A (CAPELLI CHRISTOPHER C) 2 September 1997 (1997-09-02)	1,5,6, 9-11
Y	abstract column 3, line 1-15 column 10, line 36-65 column 11, line 1-43; example 23 ---	1-6,9-11
Y	EP 0 389 015 A (PROCTER & GAMBLE) 26 September 1990 (1990-09-26) abstract page 4 -page 5 page 6, line 33-48 ---	1-6,9-11
A	EP 0 202 127 A (PROCTER & GAMBLE) 20 November 1986 (1986-11-20) page 4, line 7-12 page 7, line 21 -page 8, line 11 --- -/--	1-4,11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date or another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 February 2001

Date of mailing of the international search report

08/03/2001

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Böhm, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/11578

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 311 344 A (PROCTER & GAMBLE) 12 April 1989 (1989-04-12) abstract page 5 ---	1,9,11
A	EP 0 316 518 A (VER PAPIERWERKE AG) 24 May 1989 (1989-05-24) cited in the application abstract page 3, line 1-19 page 4, line 41-54 ---	1,9,11
A	WO 98 20915 A (CECA SA ;NICOLAS SERGE (FR); TAUPIN YVES (FR); GANCET CHRISTIAN (F) 22 May 1998 (1998-05-22) the whole document ---	1-11
A	US 4 728 323 A (MATSON CHARLES J) 1 March 1988 (1988-03-01) abstract ---	1,9
A	US 4 376 764 A (SCHMOLKA IRVING R) 15 March 1983 (1983-03-15) abstract column 1, line 36-49 column 3, line 48-62 ---	1,5,6, 10,11
A	GB 1 018 454 A (SMITH KLINE & FRENCH LABORATORIES) 26 January 1966 (1966-01-26) page 1, line 13-18,55-80 page 2, line 1-5 ---	1,8
A	EP 0 509 708 A (DOW CHEMICAL CO) 21 October 1992 (1992-10-21) abstract page 4 ---	1,3,4,7
A	US 5 336 212 A (DE FRANCESCO GIOVANNI) 9 August 1994 (1994-08-09) abstract -----	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5662913 A	02-09-1997	US 5326567 A	05-07-1994
		AU 2906495 A	25-01-1996
		WO 9601119 A	18-01-1996
		US 5607683 A	04-03-1997
		AT 181822 T	15-07-1999
		AU 656384 B	02-02-1995
		AU 1875992 A	17-11-1992
		BR 9205879 A	05-07-1994
		CA 2108008 A	11-10-1992
		DE 69229548 D	12-08-1999
		DE 69229548 T	17-02-2000
		EP 0580803 A	02-02-1994
		JP 6506694 T	28-07-1994
		WO 9218098 A	29-10-1992
EP 0389015 A	26-09-1990	AU 620224 B	13-02-1992
		AU 5146390 A	20-09-1990
		BR 9001299 A	02-04-1991
		CA 2011672 A	20-09-1990
		CN 1046092 A	17-10-1990
		JP 3202055 A	03-09-1991
		PT 93465 A	07-11-1990
EP 0202127 A	20-11-1986	AT 81292 T	15-10-1992
		AU 580411 B	12-01-1989
		AU 5741586 A	20-11-1986
		CA 1255887 A	20-06-1989
		DE 3686903 A	12-11-1992
		DE 3686903 T	04-03-1993
		DK 226186 A	16-11-1986
		EG 17685 A	30-08-1990
		ES 294160 U	01-05-1988
		FI 862008 A, B,	16-11-1986
		GB 2175210 A, B	26-11-1986
		GR 861238 A	28-08-1986
		HK 10492 A	31-01-1992
		IE 58360 B	08-09-1993
		JP 2608052 B	07-05-1997
		JP 62028402 A	06-02-1987
		KR 9401376 B	21-02-1994
		MX 170519 B	30-08-1993
		PH 26954 A	03-12-1992
		PT 82571 A, B	01-06-1986
		SG 102991 G	17-01-1992
		US 4685909 A	11-08-1987
EP 0311344 A	12-04-1989	US 4842593 A	27-06-1989
		AT 116554 T	15-01-1995
		AU 2358188 A	13-04-1989
		CA 1306080 A	11-08-1992
		DE 3852686 D	16-02-1995
		DE 3852686 T	13-07-1995
		ES 2065916 T	01-03-1995
		FI 884643 A, B,	10-04-1989
		HK 99796 A	14-06-1996
		IE 65775 B	15-11-1995
		JP 2001265 A	05-01-1990
		JP 2760814 B	04-06-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 00/11578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0311344 A		KR 131462 B MX 172295 B	14-04-1998 13-12-1993
EP 0316518 A	24-05-1989	DE 3738601 A AT 119381 T ES 2070120 T	24-05-1989 15-03-1995 01-06-1995
WO 9820915 A	22-05-1998	FR 2755612 A AU 5057798 A EP 0938347 A	15-05-1998 03-06-1998 01-09-1999
US 4728323 A	01-03-1988	AU 595333 B AU 7427987 A BR 8703755 A CA 1279573 A DE 3780229 A DE 3780229 T EP 0255248 A ES 2032827 T JP 2106690 C JP 8024709 B JP 63035260 A KR 9506936 B MX 165268 B ZA 8705427 A	29-03-1990 28-01-1988 29-03-1988 29-01-1991 13-08-1992 28-01-1993 03-02-1988 01-03-1993 06-11-1996 13-03-1996 15-02-1988 26-06-1995 04-11-1992 29-03-1989
US 4376764 A	15-03-1983	CA 1174974 A	25-09-1984
GB 1018454 A		NONE	
EP 0509708 A	21-10-1992	AT 161549 T AU 1487992 A CA 2066010 A DE 69223674 D DE 69223674 T DK 509708 T ES 2110470 T FI 921668 A JP 5156034 A KR 195778 B MX 9201747 A NO 921492 A US 5633316 A	15-01-1998 22-10-1992 16-10-1992 05-02-1998 09-07-1998 31-08-1998 16-02-1998 16-10-1992 22-06-1993 15-06-1999 01-08-1993 16-10-1992 27-05-1997
US 5336212 A	09-08-1994	AT 95689 T AU 4839190 A DE 68909953 D DE 68909953 T EP 0470076 A WO 9012555 A	15-10-1993 16-11-1990 18-11-1993 28-04-1994 12-02-1992 01-11-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ionales Aktenzeichen
PCT/EP 00/11578

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61L15/28 A61L15/24 A61L15/46 A61L15/60

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61L

Forscherichte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, MEDLINE, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	US 5 662 913 A (CAPELLI CHRISTOPHER C) 2. September 1997 (1997-09-02)	1,5,6, 9-11
Y	Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 1-15 Spalte 10, Zeile 36-65 Spalte 11, Zeile 1-43; Beispiel 23 ---	1-6,9-11
Y	EP 0 389 015 A (PROCTER & GAMBLE) 26. September 1990 (1990-09-26) Zusammenfassung Seite 4 -Seite 5 Seite 6, Zeile 33-48 ---	1-6,9-11
A	EP 0 202 127 A (PROCTER & GAMBLE) 20. November 1986 (1986-11-20) Seite 4, Zeile 7-12 Seite 7, Zeile 21 -Seite 8, Zeile 11 --- -/--	1-4,11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28. Februar 2001

08/03/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Böhm, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 311 344 A (PROCTER & GAMBLE) 12. April 1989 (1989-04-12) Zusammenfassung Seite 5 ----	1,9,11
A	EP 0 316 518 A (VER PAPIERWERKE AG) 24. Mai 1989 (1989-05-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 3, Zeile 1-19 Seite 4, Zeile 41-54 ----	1,9,11
A	WO 98 20915 A (CECA SA ;NICOLAS SERGE (FR); TAUPIN YVES (FR); GANCET CHRISTIAN (F) 22. Mai 1998 (1998-05-22) das ganze Dokument ----	1-11
A	US 4 728 323 A (MATSON CHARLES J) 1. März 1988 (1988-03-01) Zusammenfassung ----	1,9
A	US 4 376 764 A (SCHMOLKA IRVING R) 15. März 1983 (1983-03-15) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 36-49 Spalte 3, Zeile 48-62 ----	1,5,6, 10,11
A	GB 1 018 454 A (SMITH KLINE & FRENCH LABORATORIES) 26. Januar 1966 (1966-01-26) Seite 1, Zeile 13-18,55-80 Seite 2, Zeile 1-5 ----	1,8
A	EP 0 509 708 A (DOW CHEMICAL CO) 21. Oktober 1992 (1992-10-21) Zusammenfassung Seite 4 ----	1,3,4,7
A	US 5 336 212 A (DE FRANCESCO GIOVANNI) 9. August 1994 (1994-08-09) Zusammenfassung -----	1,8

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11578

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5662913 A	02-09-1997	US 5326567 A	05-07-1994
		AU 2906495 A	25-01-1996
		WO 9601119 A	18-01-1996
		US 5607683 A	04-03-1997
		AT 181822 T	15-07-1999
		AU 656384 B	02-02-1995
		AU 1875992 A	17-11-1992
		BR 9205879 A	05-07-1994
		CA 2108008 A	11-10-1992
		DE 69229548 D	12-08-1999
		DE 69229548 T	17-02-2000
		EP 0580803 A	02-02-1994
		JP 6506694 T	28-07-1994
		WO 9218098 A	29-10-1992
EP 0389015 A	26-09-1990	AU 620224 B	13-02-1992
		AU 5146390 A	20-09-1990
		BR 9001299 A	02-04-1991
		CA 2011672 A	20-09-1990
		CN 1046092 A	17-10-1990
		JP 3202055 A	03-09-1991
		PT 93465 A	07-11-1990
EP 0202127 A	20-11-1986	AT 81292 T	15-10-1992
		AU 580411 B	12-01-1989
		AU 5741586 A	20-11-1986
		CA 1255887 A	20-06-1989
		DE 3686903 A	12-11-1992
		DE 3686903 T	04-03-1993
		DK 226186 A	16-11-1986
		EG 17685 A	30-08-1990
		ES 294160 U	01-05-1988
		FI 862008 A, B,	16-11-1986
		GB 2175210 A, B	26-11-1986
		GR 861238 A	28-08-1986
		HK 10492 A	31-01-1992
		IE 58360 B	08-09-1993
		JP 2608052 B	07-05-1997
		JP 62028402 A	06-02-1987
		KR 9401376 B	21-02-1994
		MX 170519 B	30-08-1993
		PH 26954 A	03-12-1992
		PT 82571 A, B	01-06-1986
		SG 102991 G	17-01-1992
		US 4685909 A	11-08-1987
EP 0311344 A	12-04-1989	US 4842593 A	27-06-1989
		AT 116554 T	15-01-1995
		AU 2358188 A	13-04-1989
		CA 1306080 A	11-08-1992
		DE 3852686 D	16-02-1995
		DE 3852686 T	13-07-1995
		ES 2065916 T	01-03-1995
		FI 884643 A, B,	10-04-1989
		HK 99796 A	14-06-1996
		IE 65775 B	15-11-1995
		JP 2001265 A	05-01-1990
		JP 2760814 B	04-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11578

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0311344 A		KR 131462 B MX 172295 B	14-04-1998 13-12-1993
EP 0316518 A	24-05-1989	DE 3738601 A AT 119381 T ES 2070120 T	24-05-1989 15-03-1995 01-06-1995
WO 9820915 A	22-05-1998	FR 2755612 A AU 5057798 A EP 0938347 A	15-05-1998 03-06-1998 01-09-1999
US 4728323 A	01-03-1988	AU 595333 B AU 7427987 A BR 8703755 A CA 1279573 A DE 3780229 A DE 3780229 T EP 0255248 A ES 2032827 T JP 2106690 C JP 8024709 B JP 63035260 A KR 9506936 B MX 165268 B ZA 8705427 A	29-03-1990 28-01-1988 29-03-1988 29-01-1991 13-08-1992 28-01-1993 03-02-1988 01-03-1993 06-11-1996 13-03-1996 15-02-1988 26-06-1995 04-11-1992 29-03-1989
US 4376764 A	15-03-1983	CA 1174974 A	25-09-1984
GB 1018454 A		KEINE	
EP 0509708 A	21-10-1992	AT 161549 T AU 1487992 A CA 2066010 A DE 69223674 D DE 69223674 T DK 509708 T ES 2110470 T FI 921668 A JP 5156034 A KR 195778 B MX 9201747 A NO 921492 A US 5633316 A	15-01-1998 22-10-1992 16-10-1992 05-02-1998 09-07-1998 31-08-1998 16-02-1998 16-10-1992 22-06-1993 15-06-1999 01-08-1993 16-10-1992 27-05-1997
US 5336212 A	09-08-1994	AT 95689 T AU 4839190 A DE 68909953 D DE 68909953 T EP 0470076 A WO 9012555 A	15-10-1993 16-11-1990 18-11-1993 28-04-1994 12-02-1992 01-11-1990